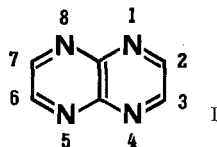


## 9. ESR.-Spektren des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetraazanaphthalins

von F. Gerson<sup>1)</sup> und W. L. F. Armarego<sup>2)</sup>

(14. XI. 64)

Vor kurzem wurde über eine neue Darstellungsmethode des 1,4,5,8-Tetraazanaphthalins (I) sowie über einige seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften berichtet [1]. Das Radikal-Anion von I sollte eine relativ einfache ESR.-Hyperfeinstruktur ( $9 \times 5 = 45$  Linien) aufweisen, falls die Symmetrie  $D_{2h}$  der neutralen Molekel in ihm erhalten bleibt.



Nachstehende Figur zeigt drei ESR.-Spektren des Radikal-Anions von I, die im gleichen Maßstab übereinander abgebildet sind<sup>3)</sup>. Die einzelnen Spektren unterscheiden sich in den Aufnahmebedingungen, d. h. in der Art des Lösungsmittels und des Gegenions.

Das Radikal-Anion, dessen Spektrum in der Figur mit A markiert ist, wurde elektrolytisch in N,N-Dimethylformamid-Lösung mit Tetraäthylammonium-perchlorat als Leitsalz erzeugt. Die Hyperfeinstruktur dieses Radikal-Anions ist in Übereinstimmung mit der Symmetrie  $D_{2h}$  und lässt sich mittels zweier Kopplungskonstanten deuten,

$$a_N = 3,37 \pm 0,04 \quad \text{und} \quad a_H = 3,14 \pm 0,04 \text{ Gauss,}$$

die für die vier äquivalenten Stickstoffkerne und für die vier äquivalenten Protonen gelten.

Von den 45 zu erwartenden Linien sind im Spektrum A deren 41 erkennbar. Die fehlenden vier Komponenten schwacher Intensität, darunter zwei an beiden Enden des Spektrums, konnten durch die Verwendung höherer Radikal-Konzentration sichergestellt werden.

Die Radikal-Anionen, deren Spektren in der Figur mit B und C bezeichnet sind, wurden hingegen durch eine Reduktion von I mit Kalium (B) bzw. Natrium (C) in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung dargestellt. Diese Spektren weisen eine kompliziertere Hyperfeinstruktur auf als das Spektrum A. Leicht erkennbar sind jeweils vier Linien annähernd gleicher Intensität, am deutlichsten im Mittelteil der Spektren. Zu einer solchen Aufspaltung können nur die Kerne der Alkalimetalle  $^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}$  Anlass geben, deren Spin-Quantenzahl  $I = 3/2$  beträgt (natürliche Häufigkeit: 93 bzw. 100 Proz.). Die zugehörigen Kopplungskonstanten sind:

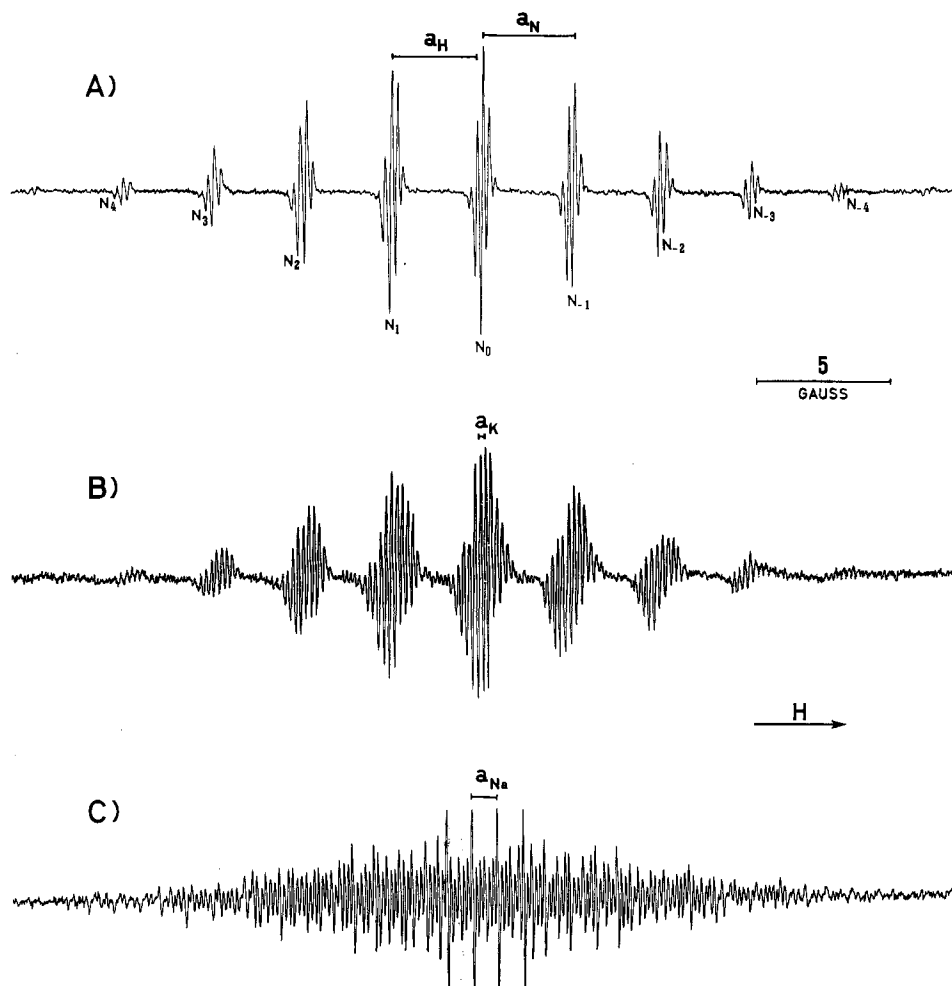
$$a_K = 0,20 \pm 0,01 \quad \text{und} \quad a_{Na} = 0,95 \pm 0,02 \text{ Gauss.}$$

<sup>1)</sup> Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>2)</sup> Department of Medical Chemistry, Australian National University, Canberra.

<sup>3)</sup> Die Spektren wurden mittels eines VARIAN-Spektrometers V-4502 aufgenommen.

Wie aus der Figur ersichtlich, scheinen sich die Kopplungskonstanten der Stickstoffkerne und der Protonen in den Spektren B und C nur wenig von jenen zu unterscheiden, die im Spektrum A gemessen wurden. Die Anzahl und relative Intensität der Hyperfeinlinien in B und C legt jedoch die Vermutung nahe, dass hier von den vier Stickstoffkernen und den vier Protonen nur je zwei äquivalent sind. Dies würde darauf hinweisen, dass sich die Symmetrie des Radikal-Anions von  $D_{2h}$  auf  $C_{2v}$  reduziert hat. Leider erlaubt die Auflösung der Spektren B und C nicht, die individuellen Kopplungskonstanten der Stickstoffkerne und der Protonen genau zu bestimmen.



ESR.-Spektren des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetraazanaphthalins

Lösungsmittel	Gegenion *)	Aufnahme-temp.	Kopplungskonstanten in Gauss	
A) N,N-Dimethylformamid	$N(Et)_4^{\oplus}$	+ 25°	$a_N = 3,37$	$a_H = 3,14$
B) 1,2-Dimethoxyäthan	$K^{\oplus}$	- 50°	$a_K = 0,20$	
C) 1,2-Dimethoxyäthan	$Na^{\oplus}$	+ 25°	$a_{Na} = 0,95$	

\*) Et = Äthyl.

Bei einer Senkung der Temperatur von  $+25^\circ$  auf  $-70^\circ$  ändert sich die Hyperfeinstruktur in B und C nur unwesentlich. Die beobachteten geringen Unterschiede müssen von kleinen Schwankungen in den Kopplungskonstanten der Stickstoffkerne und/oder der Protonen herrühren, da die Werte von  $a_K$  und  $a_{Na}$  im betreffenden Temperaturbereich praktisch konstant bleiben.

**Diskussion der Resultate.** – *Assoziation.* Das Auftreten einer Hyperfeinaufspaltung, die vom Kern eines Alkalimetalls herrührt, konnte bereits von anderen Autoren in ESR.-Spektren von Radikal-Anionen beobachtet werden, welche sich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen [2] [3] oder ihren Azaderivaten [4] bei der Reduktion mit Natrium oder Kalium in Tetrahydrofuran-Lösung bildeten. Die zusätzliche Aufspaltung wurde den  $^{23}\text{Na}$ - [2] [4] bzw. den  $^{39}\text{K}$ -Kernen [3] zugeordnet.

Es besteht kein Zweifel, dass in solchen Lösungen die Radikal-Anionen mit ihren Gegenionen assoziiert sind. Dies geht auch aus den Arbeiten von HOIJTINK, DIELEMAN & BUSCHOW [5] hervor, die eine derartige Assoziation durch Leitfähigkeitsmessungen und durch Aufnahme von Elektronenspektren untersuchten. Wie erwartet, hatte eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung, sei es durch Verwendung eines polaren Lösungsmittels, sei es durch Abkühlen des Messgutes, einen Rückgang der Assoziation zur Folge [2] [5].

Eine wichtige Ausnahme von dieser Regel stellen Tetrahydrofuran (DK = 7,6 bei  $20^\circ$  [6]) und 1,2-Dimethoxyäthan (DK = 3,5 bei  $20^\circ$  [6]) dar. Obwohl die DK des 1,2-Dimethoxyäthans tiefer ist als die DK des Tetrahydrofurans, liess sich in den oben erwähnten Fällen [2 bis 4] keine Alkalimetall-Aufspaltung mehr beobachten, wenn statt des Tetrahydrofurans Dimethoxyäthan als Lösungsmittel verwendet wurde. Eine plausible Erklärung dieses Verhaltens ist vielleicht in der verschiedenartigen Solvatisierung der Alkalimetall-Kationen zu finden. Die Solvate in Dimethoxyäthan sollten stabiler sein als jene in Tetrahydrofuran, da die Molekel des ersteren der beiden Lösungsmittel zwei Sauerstoffatome im günstigen Abstand aufweist, die es ihr erlauben, mit dem Kation ein Chelat zu bilden. Eine solche Solvatisierung des Kations müsste sich in einer Zurückdrängung der Assoziation mit dem Radikal-Anion auswirken.

Im Gegensatz zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Assoziation genügen die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen nicht, um mit einiger Sicherheit analoge Aussagen über den Einfluss der Art des Kations zu machen.

Relativ stabile Assoziante sind für jene Radikal-Anionen zu erwarten, die eine hohe Elektronendichte an Stickstoff- oder Sauerstoff-Zentren besitzen. Solche Assoziante, die auch in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung und bei tieferen Temperaturen beständig sind, wurden für die Radikal-Anionen der Nitro-Verbindungen [7] [8] und des Azobenzols [9] beobachtet. Eine Dissoziation liess sich in diesen Fällen erst dann erreichen, wenn relativ polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid (DK = 37,7 bei  $20^\circ$  [6]) oder Acetonitril (DK = 37,5 bei  $20^\circ$  [6]) verwendet wurden [8] [10].



Im Radikal-Anion des 1,4,5,8-Tetraazanaphthalins (I) sind die Voraussetzungen für die Bildung eines besonders stabilen Assoziats vorhanden, da sich die einsamen Elektronenpaare zweier Stickstoffatome von I so an der Bindung des Kations beteiligen können, dass ein stabiler Komplex II entsteht.

Die experimentellen Resultate sprechen eindeutig dafür, dass die ESR.-Spektren B und C solchen Komplexen II zuzuordnen sind, während das Spektrum A jenes des nicht assoziierten Radikal-Anions darstellt.

*Spindichteverteilung.* Vergleicht man die Kopplungskonstante  $a_2$  des Radikal-Anions des Naphtalins mit der entsprechenden Konstante  $a'_2 = a_H$  des Radikal-Anions von I, so stellt man eine Zunahme der Spindichte  $\varrho_2$  an den  $\pi$ -Elektronenzentren 2, 3, 6 und 7 fest ( $a_2 = 1,83$ ;  $a'_2 = a_H = 3,14$  Gauss). Eine solche Zunahme wird von HMO-Modellen wiedergegeben, in denen das COULOMB-Integral  $\alpha_N$  der Stickstoffzentren 1, 4, 5 und 8 gleich  $\alpha + h_N \beta$ , mit  $h_N > 0$ , gesetzt wird.

Die Quadrate der Koeffizienten  $c_{a1}$  und  $c_{a2}$  des untersten antibindenden HMO's des Naphtalins:

$$\psi_a = c_{a1} (\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - c_{a2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

liefern eine sehr gute Näherung für die Spindichten  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$ , die man für das Radikal-Anion des Naphtalins beobachtet ( $\varrho_1 \approx c_{a1}^2 = 0,181$ ;  $\varrho_2 \approx c_{a2}^2 = 0,069$ ).

Aus der Relation:

$$c'_{a2} / c_{a2}^2 = a'_2 / a_2$$

(worin sich die gestrichenen Grössen auf das Radikal-Anion von I beziehen) kann jener Koeffizient  $c'_{a2} = 0,3436$  bestimmt werden, dessen Quadrat  $c_{a2}^2 = 0,118$  eine ebenso gute Näherung für die Spindichte  $\varrho'_2$  sein dürfte. Es lässt sich leicht zeigen, dass dieser Wert dann erhalten wird, wenn man den Parameter  $h_N$  für das COULOMB-Integral  $\alpha_N = \alpha + h_N \beta$  gleich 0,89 setzt. Das zugehörige Quadrat  $c_{a1}^2 = c_{aN}^2$  beträgt 0,132.

Da, entsprechend einer empirisch gefundenen Näherungsformel  $a_N = Q_N \cdot \varrho_N$ , die Stickstoff-Kopplungskonstante  $a_N$  der Spindichte  $\varrho_N$  ungefähr proportional sein soll [11], kann mit  $\varrho_N \approx c_{aN}^2 = 0,132$  eine unabhängige Schätzung von  $Q_N = 25,5$  Gauss vorgenommen werden. Die beiden Stickstoff-Parameter ( $h_N = 0,89$  und  $Q_N = 25,5$  Gauss) sind mit dem Ergebnis analoger Berechnungen im Einklang [11].

Die experimentellen Daten und die HMO-Werte für die Radikal-Anionen des Naphtalins und des Tetraazaderivates I sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

*Die Kopplungskonstanten  $a_\mu$  (in Gauss) und die HMO-Spindichten  $\varrho_\mu \approx c_{a\mu}^2$  der Radikal-Anionen des Naphtalins und seines 1,4,5,8-Tetraazaderivates I*

Naphtalin		Tetraazaderivat I	
$a_1 = 4,95^a)$	$c_{a1}^2 = 0,181$	$a_N = 3,37$	$c_{aN}^2 = c'_{a1}^2 = 0,132^b)$
$a_2 = 1,83^a)$	$c_{a2}^2 = 0,069$	$a_H = 3,14$	$c'_{a2}^2 = 0,118^b)$

<sup>a)</sup> bestimmt aus einer Neuaufnahme des Spektrums (Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Temperatur:  $-70^\circ$ ; Gegenion:  $\text{Na}^\oplus$ ; vgl. Tab. 1 der Ref. [12]).

<sup>b)</sup> berechnet mit  $\alpha_N = \alpha + 0,89\beta$  (vgl. Text).

Zum Schluss soll noch versucht werden, ausgehend von den gemessenen Kopplungskonstanten  $a_K = 0,20$  und  $a_{Na} = 0,95$  Gauss, die Spindichten  $\varrho_K$  und  $\varrho_{Na}$  an den Alkalimetall-Kationen zu bestimmen, die mit den Radikal-Anionen von I in Komplexen II assoziiert sind.  $\varrho_K$  und  $\varrho_{Na}$  lassen sich mittels der Beziehungen

$$a_K = Q_K \cdot \varrho_K \quad \text{und} \quad a_{Na} = Q_{Na} \cdot \varrho_{Na}$$

berechnen, wobei für  $Q_K$  und  $Q_{Na}$  die Werte 82,8 bzw. 316 Gauss verwendet werden [13]. Die so erhaltenen Spindichten betragen:

$$g_K = 0,0024 \quad \text{und} \quad g_{Na} = 0,0030.$$

In beiden Fällen dürfte somit der Anteil der Alkalimetall-Kationen an der Gesamtspindichte ungefähr gleich sein.

Wir danken Herrn Prof. R. N. ADAMS (University of Kansas, Lawrence) für seine Mithilfe bei der elektrolytischen Reduktion des 1,4,5,8-Tetraazanaphthalins.

Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 2766) unterstützt.

#### SUMMARY

ESR spectra of the radical anions obtained from 1,4,5,8-tetraazanaphthalene by electrolytic and chemical reduction have been recorded. The hyperfine structure of the electrolytically generated anion (solvent: N,N-dimethylformamide; counter-ion: tetraethylammonium) is that of an unassociated species, whereas evidence of strong ion-pairing can be derived from the spectra of the chemically prepared anions (solvent: 1,2-dimethoxyethane; counter-ion:  $K^{\oplus}$  or  $Na^{\oplus}$ ).

Laboratorium für organische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
Department of Medical Chemistry,  
Australian National University, Canberra

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. L. F. ARMAREGO, J. chem. Soc. 1963, 4304.
- [2] N. M. ATHERTON & S. I. WEISSMANN, J. Amer. chem. Soc. 83, 1330 (1961); E. DE BOER & L. MACKOR, Proc. chem. Soc. 1963, 23; J. Amer. chem. Soc. 86, 1513 (1964).
- [3] H. NISHIGUSHI, Y. NAKAI, K. NAKAMURA, K. ISHIZU, Y. DEGUCHI & H. TAKAKI, J. chem. Physics 40, 241 (1964).
- [4] N. M. ATHERTON & A. E. GOGGINS, Mol. Physics 8, 99 (1964).
- [5] Dissertationen, Vrije Universiteit Amsterdam: J. DIELEMAN (1962) und K. H. BUSCHOW (1963); G. J. HOIJTINK, J. DIELEMAN & K. H. BUSCHOW, in Vorbereitung.
- [6] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band II, 6. Teil, 6. Aufl., Springer-Verlag 1959.
- [7] R. L. WARD, J. chem. Physics 36, 1405 (1962).
- [8] F. GERSON & R. N. ADAMS, Helv., in Vorbereitung.
- [9] N. M. ATHERTON & F. GERSON, unveröffentlichte Resultate; R. VAN HARDEVELD & G. J. HOIJTINK, private Mitteilung.
- [10] A. H. MAKI & G. H. GESKE, J. chem. Physics 33, 825 (1960); M. J. GLANDAMER, T. E. GOUGH, J. M. GROSS & M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. 1964, 536.
- [11] A. CARRINGTON & J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Physics 5, 21 (1962); N. M. ATHERTON, F. GERSON & J. N. MURRELL, *ibid.* 6, 509 (1962); C. A. McDOWELL & K. F. G. PAULUS, *ibid.* 7, 541 (1964); F. GERSON, Helv. 47, 1484 (1964).
- [12] F. GERSON, B. WEIDMANN & E. HEILBRONNER, Helv. 47, 1951 (1964).
- [13] D. KUSCH & H. TAUB, Physic. Rev. 75, 1477 (1949), zitiert in Ref. [3].